

DOCKET NO.: 271936US0X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Sylvie CAMARO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR04/50394

INTERNATIONAL FILING DATE: August 25, 2004

FOR: HYDROGEN-TRAPPING COMPOUND, MANUFACTURING PROCESS AND
USES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
France

APPLICATION NO
03 50475

DAY/MONTH/YEAR
29 August 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR04/50394.

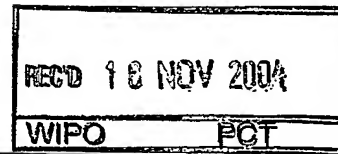
Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BREVET 2004/050394
26 AOUT 2004

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 07 JUL 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
--	---

Vos références pour ce dossier: B 13965 EE HD 757

1 NATURE DE LA DEMANDE	
Demande de brevet	
2 TITRE DE L'INVENTION	
	COMPOSE PIEGEUR DE L'HYDROGENE, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATIONS
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE	Pays ou organisation Date N°
4-1 DEMANDEUR	
Nom Rue Code postal et ville Pays Nationalité Forme juridique	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33, rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème France France Etablissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind
4-2 DEMANDEUR	
Nom Rue Code postal et ville Pays Nationalité	COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES 2, rue Paul Dautier 78140 VELIZY-VILLACOUBLAY France France
5A MANDATAIRE	
Nom Prénom Qualité Cabinet ou Société Rue Code postal et ville N° de téléphone N° de télécopie Courrier électronique	LEHU Jean Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068 BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 01 53 83 94 00 01 45 63 83 33 brevets.patents@brevallex.com

6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages	Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	35	D 29, R 5, AB 1 page 1, figures 2
Dessins		dessins.pdf	1	
Pouvoir général				
7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		024		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES				
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	16.00	240.00
Total à acquitter	EURO			560.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	29 août 2003
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique Dépôt en ligne: X Dépôt sur support CD:
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350475
Vos références pour ce dossier	B 13965 EE HD 757

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur(s)	2
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

COMPOSE PIEGEUR DE L'HYDROGENE, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATIONS
--

DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	29 août 2003 14:45:37
Empreinte officielle du dépôt	42:75:23:18:25:4F:03:ED:A9:24:BC:8F:7D:CB:D0:AA:2F:68:48:4E

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 28 bis, rue de Saint Pétersbourg
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
LA PROPRIETE Téléphone : 01 63 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

COMPOSE PIEGEUR DE L'HYDROGENE, PROCEDE DE
FABRICATION ET UTILISATIONS

DESCRIPTION

5

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à un composé piègeur d'hydrogène, à un procédé de fabrication de ce composé, ainsi qu'aux
10 utilisations de ce composé. Par hydrogène, on entend le dihydrogène gazeux de formule G_1G_2 , dans laquelle G_1 et G_2 sont 1_1H , 2_1H (deutérium) ou 3_1H (tritium).

La propriété principale du composé
15 piègeur d'hydrogène de l'invention réside dans le fait qu'il piège spontanément et quantitativement l'hydrogène gazeux à la pression atmosphérique et même à de faibles pressions partielles, à température ambiante.

20 La présente invention trouve des applications dans toutes situations, par exemple dans l'industrie ou au laboratoire, où de l'hydrogène ou du tritium gazeux est généré, dégagé ou évacué, dans l'objectif par exemple
25 d'en limiter les rejets, notamment pour des raisons de pollution ou de contamination, ou d'en contrôler les teneurs dans des milieux confinés, notamment pour des raisons de sécurité.

Une application importante concerne
30 l'incorporation du composé de l'invention dans un matériau, par exemple de conditionnement de

déchets, par exemple un bitume, au sein duquel de l'hydrogène est susceptible de se former, notamment par radiolyse. Le piégeage instantané de l'hydrogène généré in situ permet au matériau
5 de conserver son intégrité, c'est à dire qu'il ne se déforme pas, ni se fissure, ce qui augmente considérablement sa tenue mécanique vis-à-vis de la production de gaz et donc sa durabilité.

10 Etat de la technique antérieure

L'hydrogène est un gaz potentiellement dangereux susceptible de s'enflammer ou d'exploser en présence d'air. Dans les installations, industrielles notamment, la
15 prévention du risque hydrogène en cas de source continue peut être assurée soit par ventilation, soit par combustion contrôlée, soit encore par piégeage par voie catalytique en milieu oxygéné ou par voie chimique en milieu appauvri en
20 oxygène.

Dans le cas d'un milieu confiné pauvre en oxygène, les composés chimiques piègeurs d'hydrogène les plus couramment envisagés sont les composés organiques, par
25 exemple ceux décrits dans le document WO-A-0168516, les hydrures métalliques, par exemple ceux décrits dans le document US-A-5,888,665 ou les oxydes métalliques. Selon l'application envisagée, ces composés présentent néanmoins un
30 certain nombre d'inconvénients liés en particulier à la réversibilité potentielle du

piégeage, à leur instabilité à long terme (problèmes de décomposition chimique, radiolytique...), et aux conditions de mise en œuvre (température, catalyseur...).

5 Par ailleurs, les recherches sur la réactivité de l'hydrogène vis à vis des matériaux solides se sont intensifiées ces dernières années, notamment dans le cadre du développement des piles à combustible, sur la voie de composés
10 permettant un conditionnement réversible de l'hydrogène. Dans ce contexte, les matériaux les plus prometteurs actuellement sont des composés solides de type hydrures, par exemple de palladium, titane-fer, magnésium-nickel,
15 zirconium-manganèse, lanthane-nickel, etc., dont les capacités d'adsorption exprimées en masse de H_2 piégé par masse de métal se situent pour la plupart à une valeur de 1 à 2%, ou des structures tubulaires carbonées de la taille du nanomètre
20 (nanotubes) telles que celles décrites dans le document WO-A-9726082, pouvant présenter des capacités d'adsorption très importantes.

La sûreté et la compacité sont les avantages significatifs de ces modes de
25 conditionnement. Les inconvénients majeurs résident dans leur coût, leur efficacité, leur faisabilité et leur disponibilité.

Il faut noter que les avantages et inconvénients des différents composés piègeurs
30 connus sont étroitement liés à leurs applications : ainsi, par exemple, la

réversibilité du piégeage/stockage de H_2 constitue l'objectif essentiel des matériaux développés dans le cadre des piles à combustibles alors que cette propriété est rédhibitoire pour
5 des applications telles que le piégeage de H_2 généré par radiolyse dans les enrobés bitume de déchets radioactifs.

Dans l'industrie nucléaire, les déchets radioactifs de faible et moyenne activité
10 sont conditionnés dans des matrices solides, comme le bitume par exemple. Parmi les matériaux de conditionnement utilisés, le bitume présente de nombreux avantages pour le confinement et le conditionnement des déchets. Majoritairement
15 constitué de composés aromatiques, il compte parmi les matrices organiques les moins sensibles à l'irradiation. Ainsi, son taux de production d'hydrogène de radiolyse est plutôt faible, de l'ordre de 0,4 molécules/100 eV. Néanmoins,
20 compte tenu de ses propriétés de transfert très faibles, ce qui en fait un atout vis à vis de l'intrusion d'espèces et du relâchement de radionucléides en scénarios d'entreposage ou de conditionnement, la matrice bitume évacue
25 difficilement l'hydrogène généré in situ par radiolyse, ce qui peut engendrer une perte d'intégrité du matériau (gonflement, fissuration) si l'activité incorporée dans le matériau dépasse le seuil correspondant à la capacité maximale
30 d'évacuation par diffusion.

Les inconvénients liés au gonflement par radiolyse interne de la matrice bitume limitent significativement les activités admissibles incorporables par colis de déchets d'où une augmentation du nombre de colis produits, ce qui est économiquement défavorable.

L'incorporation d'un composé piègeur d'hydrogène dans les colis bitumés de déchets radioactifs permettrait d'une part de réduire significativement leur aptitude au gonflement en situation d'entreposage et d'autre part d'augmenter sensiblement les activités équivalentes incorporées par colis de déchets tout en garantissant une bonne tenue mécanique du matériau vis-à-vis de la production de gaz. Or les composés de type organique, hydrures ou nanotubes sont mal adaptés dans ce contexte, du fait des inconvénients déjà cités de ces matériaux, auxquels s'ajoute la réversibilité potentielle du piégeage ainsi que le risque d'incompatibilité, chimique notamment, au sein des colis de déchets radioactifs. La réversibilité potentielle du piégeage est un inconvénient majeur de certains composés piègeurs de H_2 connus, pour l'application piégeage de H_2 de radiolyse dans les enrobés bitume.

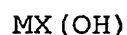
Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour objet de répondre au besoin de disposer d'un composé :

- capable de piéger irréversiblement et quantitativement l'hydrogène, aussi bien à l'état de gaz libre que généré au sein d'un matériau, par exemple par radiolyse, dans les conditions normales de température et de pression ;

- de fabrication simple et de manipulation aisée ;
- de coût réduit ;
- stable dans le temps ;
- résistant à la radiolyse ;
- ayant un large spectre d'utilisations.

Les composés de la présente invention sont des composés minéraux de formule générale :



dans laquelle :

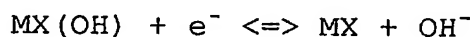
- M représente un élément de transition divalent ;
- O représente un atome d'oxygène ;
- X représente un atome du groupe 16 de la classification périodique des éléments, hormis O ; et
- H représente un atome d'hydrogène

M peut être choisi par exemple dans le groupe constitué de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. De préférence M est Co ou Ni.

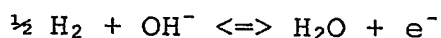
X peut être choisi dans le groupe constitué de S, Se, Te, ou Po. De préférence, X est S.

Le composé de la présente invention
 5 piège spontanément et efficacement, dès la température ambiante, l'hydrogène par interaction gaz-solide selon un mécanisme d'oxydoréduction transformant le composé de l'invention en MX et l'hydrogène en H₂O selon l'équation chimique
 10 suivante :

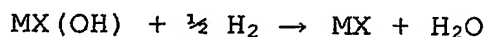
- Réduction de MX(OH) :



- Oxydation de H₂ :

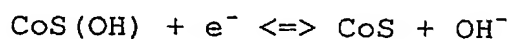


- 15 • Soit l'équation globale :

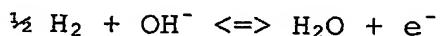


Par exemple pour M étant Co et X étant S, CoSOH est transformé en CoS et H₂ en H₂O selon l'équation chimique suivante :

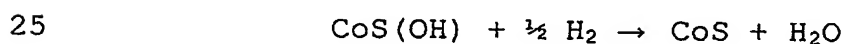
- 20 • Réduction de CoS(OH) :



- Oxydation de H₂ :



- Soit l'équation globale :



En outre, le composé de l'invention peut aussi interagir selon un mécanisme similaire avec d'autres gaz réducteurs tels le monoxyde de carbone CO transformé en dioxyde de carbone (CO_2 ou H_2CO_3) ou le monoxyde d'azote NO transformé en dioxyde d'azote (NO_2 ou H_2NO_3).

Le composé MSOH de la présente invention est un sulfure alcalin du métal M dont la composition chimique est tout à fait
10 différente de celle du composé commercial MS synthétisé en milieu acide, lequel présente peu de réactivité vis à vis de l'hydrogène gazeux comme cela est montré sur la figure 1 annexée.

Les composés de la présente
15 invention, par exemple ceux fabriqués avec M étant Co ou Ni, possèdent une capacité de piégeage de 0,5 mole de H_2 par mole de composé, soit 190 l H_2 TPN/kg M (TPN : Température et Pression Normales, 273°K et 10^5 Pa), soit une
20 capacité de piégeage, exprimée en masse de H_2 piégé par masse de M, de 1,7%. La pression atteinte à l'équilibre est inférieure à 10^3 Pa (0,01 bar). Par exemple, pour des composés de surface spécifique variant entre 25 et $75 \text{ m}^2/\text{g}$,
25 la cinétique de piégeage sous une pression de 10^5 Pa (1 bar) varie entre $0,05 \text{ ml TPN H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Co} \cdot \text{h}^{-1}$ et $1,1 \text{ ml TPN H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ Co} \cdot \text{h}^{-1}$. (ml de H_2 à température et pression normales par gramme de Co et par heure) dans la gamme de température de
30 $23,5^\circ\text{C}$ à 50°C .

Les composés de l'invention piègent spontanément et quantitativement l'hydrogène gazeux à la pression atmosphérique et dans une large gamme de pressions partielles de H_2 , en particulier entre 10^3 Pa et 10^5 Pa à température ambiante. En outre, ces composés sont également très efficaces pour des pressions partielles de H_2 supérieures à 10^5 Pa ou inférieures à 10^3 Pa.

L'efficacité de piégeage des composés de l'invention les situent donc parmi les piègeurs d'hydrogène gazeux les plus performants. Le composé piègeur de H_2 de la présente invention fonctionne efficacement dès la température ambiante contrairement à la plupart des autres composés existants, peu efficaces dans les conditions normales de température et dont l'efficacité n'est effective qu'à température élevée. Il fonctionne aussi en température, au moins jusqu'à la température de $50^\circ C$ que nous avons testée ;

L'efficacité du composé de la présente invention a été testée dans une gamme de pression partielle de H_2 variant entre de 10^5 Pa (1 bar) à 10^3 Pa (0,01 bar). Néanmoins, la réaction de piégeage étant thermodynamiquement d'autant plus favorable que la pression partielle de H_2 est élevée, il est vraisemblable que le composé piègeur soit également très efficace pour des pressions partielles de H_2 supérieures à 10^5 Pa (1 bar).

La constante thermodynamique d'équilibre de la réaction de piégeage de H_2 n'a pas été mesurée mais l'expérience montre qu'elle correspond à une pression partielle d'équilibre inférieure à 10^3 Pa ce qui indique que le produit devrait être encore efficace dans la gamme de pressions partielles variant entre la pression partielle d'équilibre ($< 10^3$ Pa) et 10^3 Pa.

Les composés de l'invention, à l'état pulvérulent, doivent de préférence être conservés à l'abri de l'air pour les protéger de l'oxydation.

De manière générale, les composés de l'invention sont fabriqués à partir d'un mélange d'éléments métalliques divalents, pour obtenir un mélange de composés minéraux réactifs vis-à-vis de l'hydrogène gazeux.

Les procédés de fabrication de la présente invention reposent sur l'interaction en solution aqueuse entre au moins un sel dissous de X (c'est à dire X^{2-}) et au moins un sel métallique dissous de M (c'est à dire M^{2+}), de manière à former un précipité d'au moins un sel métallique constitutif d'un composé de la présente invention.

Les concentrations des deux réactifs en solution aqueuse peuvent varier dans une large gamme jusqu'à leur limite de solubilité, par exemple de 10^{-1} M à 1,5 M.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, les composés de l'invention

peuvent être synthétisés par mélange de deux solutions aqueuses, une première solution aqueuse comprenant le, au moins un, sel dissous de l'espèce X^{2-} , et une deuxième solution aqueuse
 5 comprenant le, au moins un, sel métallique dissous.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, les composés peut être synthétisés par dissolution simultanée ou bien
 10 successive des deux réactifs, c'est à dire d'au moins un el de l'espèce X^{2-} et d'au moins un sel métallique, au sein d'une seule solution aqueuse.

Quel que soit le mode de réalisation choisi, selon l'invention, le sel de l'espèce X^{2-}
 15 peut-être choisi avantageusement parmi Na_2X , $(NH_4)_2X$, Li_2X , K_2X ou un mélange de ceux-ci.

Quel que soit le mode de réalisation choisi, selon l'invention, le sel métallique de M peut être choisi avantageusement parmi MSO_4 ,
 20 xH_2O ; $M(NO_3)_2$; $M(ClO_4)_2$, xH_2O ou MCl_2 , M étant tel que défini ci-dessus.

Les composés piègeurs d'hydrogène de la présente invention sont stables en solution aqueuse dans une large gamme de pH. Cependant, si
 25 le pH de la suspension finale est ajusté à une valeur trop basse ou trop élevée, les composés de l'invention sont susceptibles de se décomposer, ce qui peut réduire considérablement la quantité de produit réactif vis-à-vis de l'hydrogène. Par
 30 conséquent, il est préférable de veiller à ce que le pH de la suspension finale se situe dans la

gamme de 4 à 12, de préférence dans l'intervalle 7,5 à 10,5.

Le rendement de précipitation des composés de la présente invention est optimum pour un rapport molaire théorique $[X^{2-}]/[M^{2+}]$ compris entre 7/8 et 1. Si le rapport molaire $[X^{2-}]/[M^{2+}]$ est inférieur au rapport optimum, la synthèse conduit à des composés de même composition que ceux de la présente invention mais le rendement de précipitation diminue. Ainsi, selon la qualité des réactifs (sulfure alcalin et sel métallique), un rendement de précipitation optimal peut avantageusement être atteint en fixant un rapport molaire $[X^{2-}]/[M^{2+}]$ de 7/8 à 1,5.

Les composés de la présente invention, après synthèse, sous forme de précipités en suspension, peuvent être séparés de leur phase aqueuse par exemple par décantation, filtration ou centrifugation. Ensuite, ils peuvent être éventuellement lavés à l'eau, puis séchés sous air ou sous atmosphère inerte, par exemple à une température de 70°C à 140°C. Le risque d'oxydation du produit sous air est d'autant plus faible que la température de séchage est basse (~70°C) ce qui peut induire une durée de séchage assez longue. Ainsi, la température de séchage retenue expérimentalement résulte de préférence d'un compromis entre rapidité de séchage et minimisation du risque d'oxydation du produit. Un ordre de grandeur est

de 36 heures de séchage à 70°C pour un composé humide extrait par centrifugation conduisant à 10 g de composé sec.

Les composés secs obtenus peuvent
5 être broyés, et éventuellement tamisés afin d'obtenir une granulométrie homogène. Ce traitement peut être utile, notamment lorsque les composés de la présente invention sont incorporés dans un matériau, notamment par souci d'intégrité
10 de la matrice et d'homogénéité du piégeage de l'hydrogène au sein dudit matériau.

Vis-à-vis du piégeage de H₂, d'un point de vue théorique, plus le produit est divisé, plus sa surface spécifique est grande et
15 donc plus le produit est efficace (rendement de piégeage proche du rendement thermodynamique). Expérimentalement, la réactivité du composé vis-à-vis de H₂ est telle que la granulométrie du composé ne constitue pas un paramètre critique.
20 En d'autres termes, le produit reste efficace quelle que soit sa granulométrie.

En revanche, la granulométrie des sels est importante pour leur incorporation dans un matériau solide, afin de préserver l'intégrité
25 de la matrice (risque de fissuration) et de garantir une bonne homogénéité de l'enrobé. Dans le cas d'une matrice bitume, la granulométrie typique des sels incorporés varie entre 0,2 et 300 µm avec un maximum dans l'intervalle 20 à
30 50 µm.

Les composés de la présente invention peuvent être incorporés, ou enrobés, dans un matériau organique soit sous forme pulvérulente sèche ou humide, de préférence de granulométrie homogène, par exemple celles précitées, soit sous
5 forme de précipité en suspension, de préférence dans une solution non oxydante.

Cette incorporation s'inscrit dans un certain nombre d'applications de la présente invention, dans lesquelles le piégeage de H_2 est
10 réalisé au sein même d'un matériau, par exemple organique, où il est généré et/ou dans lequel il est susceptible de migrer, par diffusion interne ou externe. Le matériau forme alors une matrice
15 dans laquelle est incorporé le composé piègeur de H_2 . Il peut s'agir par exemple de matériaux de conditionnement de déchets, tels les matériaux bitumineux pour les déchets nucléaires, ou de matériaux inertes destinés à stabiliser le
20 composé piègeur initialement pulvérulent sous une forme compacte présentant une bonne tenue mécanique et donc plus aisément manipulable.

Un matériau organique susceptible d'incorporer le composé piègeur de H_2 de la
25 présente invention peut-être par exemple le bitume pour le conditionnement des déchets radioactifs.

Les bitumes utilisables dans la présente invention peuvent être ceux connus de
30 l'homme du métier.

Les composés de la présente invention sont de préférence incorporés dans un matériau organique chimiquement inerte vis à vis desdits composés et dans une proportion adéquate pour ne pas fragiliser les propriétés mécaniques dudit matériau une fois durci.

Selon l'invention, dans l'exemple d'un matériau à base de bitume, la quantité de composé(s) piègeur(s) d'hydrogène incorporable peut avantageusement être de 1,5% à 82% au total exprimée en masse de composé/masse de bitume.

Quelle que soit la matrice considérée, la quantité maximale de sels incorporables y compris le composé piègeur de H_2 , résulte d'un compromis entre taux d'incorporation, maniabilité et intégrité de l'enrobé final. Dans le cas d'une matrice bitume, la charge saline maximale, quel que soit le sel incorporé, selon ces critères ne peut dépasser 45% massique (exprimé en masse de sel)/ enrobé soit 82% massique / bitume. Ce qui signifie que si le composé piègeur est introduit à hauteur de x% par rapport à la masse de bitume, alors au maximum, le déchet est introduit à hauteur de (82 - x)% par rapport à la masse de bitume.

Par ailleurs, nos essais ont montré, pour le composé CoSOH, qu'en deçà d'une teneur en Co de 0,45% massique / enrobé pour un enrobé bitume à 45% de charge saline, soit une teneur en CoSOH de 1,5% massique / bitume, le piégeage de

H₂ généré par radiolyse à un débit de dose moyen de 400 Gy/h n'est pas significatif.

En conséquence, la quantité de composé(s) piègeur(s) incorporable en matrice bitume pourrait avantageusement varier entre 1,5% massique / bitume et 82% massique / bitume. Nos propres essais ont porté sur des teneurs en composé piègeur variant entre 1,5% et 20%, exprimées en masse de composé piègeur / masse de bitume.

L'incorporation dans le matériau organique peut être réalisée par tout procédé connu de l'homme du métier pour incorporer une poudre ou une suspension dans un matériau, notamment par mélange, par exemple mécanique, du composé de la présente invention avec le matériau, éventuellement rendu liquide au préalable, par exemple par solubilisation ou par chauffage, suivi du durcissement du matériau enrobé, éventuellement après évaporation du solvant et/ou refroidissement.

Lorsque le composé de l'invention se présente sous forme de préparation en suspension, la phase liquide peut être partiellement éliminée par décantation avant incorporation du composé de l'invention dans le matériau organique. La phase liquide peut aussi être évaporée par chauffage lors de l'incorporation du composé dans le matériau organique.

30

La présente invention se rapporte également à un matériau organique conditionnant, ledit matériau comprenant un matériau organique de conditionnement de déchets et un composé piégeur d'hydrogène selon l'invention.

Le déchet qui peut être conditionné au moyen d'un tel matériau conditionnant peut être un déchet solide radioactif, obtenu par exemple par traitement chimique de co-précipitation d'un effluent radioactif, ou bien un déchet solide industriel non radioactif comme par exemple un catalyseur utilisé non recyclable ou un déchet de charbon actif, par exemple tel que décrit dans le document Christelle Sing-Tenière, « Etude des procédés de stabilisation/solidification des déchets solides poreux à base de liants hydrauliques ou de liants bitumineux », Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (24 février 1988).

Le matériau organique de conditionnement peut être un bitume, par exemple tel que ceux connus de l'homme du métier pour le conditionnement de déchets radioactifs. Il peut également s'agir de tout autre matériau organique adéquat pour le conditionnement de déchets radioactifs, ou de tout autre matériau organique adéquat pour le conditionnement de déchets non radioactif suivant l'application qui est faite de la présente invention.

Dans un exemple d'application, le composé de la présente invention peut être

utilisé par exemple pour piéger l'hydrogène de radiolyse au sein d'une matrice organique de conditionnement de déchets radioactifs.

5 Ainsi, la présente invention se rapporte également à un procédé de conditionnement d'un déchet solide, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

10 a) enrobage au moyen d'un matériau organique de conditionnement préalablement liquéfié par chauffage du déchet solide à conditionner et d'un composé piègeur d'hydrogène conforme à la présente invention ;

15 b) refroidissement et solidification de l'enrobé obtenu à l'étape a).

20 Les matrices de conditionnement utilisables, ainsi que les déchets solides qui peuvent être enrobés suivant ce procédé sont décrits ci-dessus.

Lorsque le déchet solide est radioactif, il peut être obtenu par tout procédé connu de l'homme du métier pour extraire un déchet solide radioactif d'un effluent.

25 Par exemple, lorsque l'effluent est liquide, il peut s'agir avantageusement d'un traitement chimique de co-précipitation de l'effluent. Ainsi, selon une variante avantageuse du procédé de l'invention, le traitement chimique
30 de co-précipitation peut avoir pour double objectif de décontaminer l'effluent radioactif

par un traitement chimique de co-précipitation conduisant à un déchet solide radioactif et de synthétiser in situ le composé piègeur de H_2 suivant le procédé de synthèse décrit dans la présente. Dans cette variante, la phase solide de co-précipitation obtenue, constituée d'un mélange du déchet solide radioactif et du composé piègeur de H_2 , est incorporée directement dans le matériau organique de conditionnement suivant l'étape a) du procédé de l'invention.

Selon l'invention, dans l'exemple d'un enrobage en matrice bitume, la charge saline maximale (c'est-à-dire la somme déchet + composé piègeur) dans l'enrobé ne peut dépasser 45% / enrobé (exprimée en masse de sel / masse d'enrobé) soit 82% / bitume (exprimée en masse de sel / masse de bitume).

De manière générale, de préférence, le déchet solide à conditionner et le composé piègeur d'hydrogène conforme à la présente invention sont mélangés avant leur enrobage, afin d'obtenir une répartition homogène du composé de l'invention et du déchet au sein de l'enrobé et favoriser ainsi l'efficacité de piégeage de l'hydrogène.

La présente invention trouve de très nombreuses applications, puisqu'elle est utilisable dans toutes les situations, par exemple dans l'industrie ou au laboratoire, où de l'hydrogène (ou du tritium) gazeux est généré, dégagé ou évacué, dans l'objectif par exemple

d'en limiter les rejets dans l'environnement, notamment pour des raisons de pollution ou de contamination, ou d'en contrôler les teneurs dans des milieux confinés, notamment pour des raisons
5 de sécurité.

La mise en œuvre d'un piège à hydrogène ou à tritium au moyen du composé de la présente invention peut être réalisée par différents moyens, qui seront choisis en fonction
10 des conditions d'utilisation et du milieu dans lequel le piège est mis en oeuvre. A titre d'exemples, on peut citer les moyens suivants :

- par contact direct de l'hydrogène gazeux avec le composé pulvérulent à l'abri de
15 l'air ;

- par contact direct de l'hydrogène, introduit par bullage ou bien généré in situ, avec une suspension constituée par le composé de la présente invention en solution non
20 oxydante ;

- par maintien du composé pulvérulent entre deux plaques poreuses à travers lesquelles l'hydrogène ou le gaz comprenant de l'hydrogène à piéger peut diffuser ;

25 - par incorporation du composé de la présente invention dans un matériau inerte chimiquement vis-à-vis du produit. Il peut s'agir d'un matériau organique ou non, solide ou à l'état visqueux, à travers lequel l'hydrogène
30 diffuse ou au sein duquel l'hydrogène est généré, par exemple par radiolyse ;

- par dépôt surfacique du composé piègeur d'hydrogène, en couche d'épaisseur adéquate et à l'abri de l'air, sur tout ou partie des faces externes du système chimique générateur d'hydrogène gazeux ;

- par incorporation d'une ou de plusieurs couches successives de composé de la présente invention en sandwich au sein du système chimique générateur d'hydrogène gazeux.

10 Dans l'exemple du conditionnement de déchets radioactifs de faible et moyenne activité en matrice bitume, le composé piègeur d'hydrogène de la présente invention, intégré au sein de la matrice bitume, dispose de plusieurs atouts
15 majeurs :

- Il possède la double propriété chimique de décontamination en radionucléides et de piège à hydrogène ;

- Utilisé comme réactif de
20 décontamination dans le cadre d'un procédé de traitement préalable des effluents radioactifs, le composé de la présente invention se retrouve naturellement présent dans les boues de retraitement enrobées dans le bitume, boues dans
25 lesquelles il est chimiquement stable ;

- L'utilisation en routine du composé de la présente invention dans le cadre d'un procédé de traitement des effluents évite de
recourir à d'autres réactifs piègeurs
30 d'hydrogène, dont la stabilité chimique au sein des boues de retraitement reste à démontrer et

dont l'utilisation ne serait pas économiquement rentable puisqu'il entraînerait une augmentation de la quantité de boue et donc du nombre de colis ;

- 5 - Inerte chimiquement vis-à-vis de la matrice bitume, le composé de la présente invention conserve ses capacités de piège à hydrogène après les opérations d'enrobage en température des boues dans le bitume ;
- 10 - Insensible à l'irradiation et protégé de l'oxydation au sein de la matrice bitume, le composé de la présente invention conserve durablement sa réactivité vis-à-vis de l'hydrogène ;
- 15 - Le composé de la présente invention est réactif aussi bien vis-à-vis de l'hydrogène gazeux dans les conditions normales de température et de pression que de l'hydrogène généré, par radiolyse notamment, au sein de la
- 20 matrice bitume.

Ainsi, l'incorporation du composé de la présente invention dans un matériau organique, par exemple le bitume servant de matrice de conditionnement de déchets radioactifs, permet de

25 réduire la production apparente d'hydrogène de radiolyse et corrélativement l'aptitude au gonflement du matériau. Cette application est économiquement importante pour les industriels du retraitement car les propriétés chimiques du

30 composé de la présente invention laissent la possibilité d'augmenter sensiblement les

activités équivalentes incorporées par colis de déchets tout en garantissant une bonne tenue mécanique du matériau vis-à-vis de la production de gaz.

5 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à la lecture des exemples qui suivent, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées.

10

Description des figures

- La figure 1 est un graphique illustrant le piégeage d'hydrogène dans une atmosphère d'hydrogène pur avec d'une part un composé de la présente invention (courbe 1) et d'autre part avec un composé commercial (courbe 2) dans une cellule expérimentale. Sur ce graphique, on représente la variation de la pression d'hydrogène P (exprimée en 10^2 Pa (mbar)) en fonction du temps en heures (t (h)).

20

- La figure 2 est un graphique illustrant le volume d'hydrogène (V_{H_2} (en ml)) dégagé par kg de bitume, d'une part dans un bitume pur (courbe -O-) et d'autre part dans un enrobé bitume conforme à la présente invention, c'est à dire comprenant un composé de la présente invention (courbe -□-), en fonction de la dose intégrée (exprimé en MGy).

30

EXEMPLES**Exemple 1 : Expérience de piégeage d'hydrogène par contact direct avec le composé pulvérulent**

5 Dans cet exemple, un composé de forme
CoS(OH) a été synthétisé en laboratoire par
mélange sous agitation magnétique de deux
solutions aqueuses de sulfate de cobalt (pureté
97% massique) et de sulfure de sodium (pureté 35%
10 massique) dans les proportions S/Co = 1,5.

Le pH des solutions, respectivement
de 5,1 et 13,3 initialement, n'a pas été ajusté.
Le pH de la suspension finale n'a pas été ajusté
non plus.

15 Pour cette expérience, une partie du
précipité obtenu, de couleur noire, à été séchée
à 100°C après filtration et lavage à l'eau. Il a
été ensuite broyé afin d'obtenir une poudre de
granulométrie allant de 0,7 à 15 µm.

20 Dix grammes du composé sous la forme
CoS(OH), sec, à l'état pulvérulent, ont été
placés dans une cellule étanche de 100 ml à
température ambiante ($22 \pm 3^\circ\text{C}$) sous atmosphère
d'hydrogène pur.

25 La consommation d'hydrogène par le
composé est suivie expérimentalement par mesure
de la chute de pression d'hydrogène dans la
cellule, l'atmosphère étant régulièrement
renouvelée pour compenser l'appauvrissement en
30 hydrogène en fonction du temps. Ce renouvellement
permet d'évaluer l'évolution de la cinétique de

la réaction au cours du temps et la durabilité du phénomène.

La consommation d'hydrogène par le composé de l'invention s'est traduite par une décroissance nette et expérimentalement mesurable de la pression d'hydrogène à l'intérieur de la cellule comme cela est visible sur la figure 1 annexée. Cette figure représente les variations de la pression totale P (exprimé en 10^2 Pa (mbar)) au sein de la cellule en fonction du temps (exprimé en heures (h)). Chaque discontinuité de la courbe de piégeage (courbe 1) correspond à un renouvellement de l'atmosphère de la cellule.

A titre de comparaison, la figure 1 montre également la courbe expérimentale de consommation de H_2 (courbe 2) obtenue à partir d'un produit commercial sous forme CoS. Aucun piégeage significatif de l'hydrogène n'est observé avec le produit commercial.

A partir des données expérimentales, la capacité de piégeage du composé a pu être évaluée à environ 0,5 mole H_2 /mole de cobalt, valeur équivalente à sa capacité de piégeage thermodynamique. Ce résultat indique que la réaction de piégeage est totale et ne subit pas de limitations, d'ordre cinétique par exemple.

Cette expérience met en évidence l'aptitude du composé de la présente invention à piéger spontanément et quantitativement à température ambiante l'hydrogène gazeux par

contact direct, selon une réaction de type gaz - solide.

Cette expérience permet de confirmer les applications des composés de la présente invention, par exemple dans le cadre de la maîtrise du risque hydrogène.

Exemple 2 : Expérience de piégeage d'hydrogène généré in situ par radiolyse par un composé de la présente invention enrobé dans un bitume

Une partie du composé en suspension dont la synthèse est décrite dans l'exemple 1 précédent et à laquelle a été rajoutée une charge minérale inerte de sulfate de baryum, a été intimement mélangée à du bitume en fusion à 140°C jusqu'à évaporation complète de l'eau et obtention d'un mélange homogène comprenant 10% de sels (% massique/enrobé) dont 0,8% de cobalt (% massique/enrobé).

L'enrobé bitume obtenu comprend le composé de l'invention sous forme CoS(OH) à une teneur de 1,5 % Co / enrobé (% massique).

Le sel de sulfate de baryum a pour seul rôle d'augmenter la charge minérale dans l'enrobé afin d'obtenir une meilleure dispersion et homogénéité du composé de la présente invention au sein de l'enrobé.

Le matériau est un bitume typiquement utilisé dans le cadre du conditionnement des déchets radioactifs de faible et moyenne activité. Il est constitué d'un mélange de

produits organiques de poids moléculaires élevés appartenant majoritairement aux trois groupes suivants : aliphatique, naphténique et aromatique. Une composition élémentaire moyenne est la suivante : 85% C ; 10% H ; 1,5% O ; 1,0% N et 2,5% S (% massique).

Un échantillon de l'enrobé contenant le composé de la présente invention et un échantillon de bitume pur ont été soumis à irradiation externe à un débit de dose moyen de 400 Gy/h, jusqu'à atteindre une dose totale intégrée de 5,6 MGy. Le débit de dose de la source décroissant en fonction du temps, celui-ci a varié entre 450 Gy/h et 360 Gy/h au cours de l'expérience qui a duré 580 heures. La dose totale intégrée étant de 5,6 MGy, le débit de dose moyen au cours de l'expérience est donc de 400 Gy/h.

Les données expérimentales de dégagement d'hydrogène (figure 2) démontrent que pour un débit de production d'environ 660 ml H₂/kg bitume/MGy, soit environ 0,30 ml H₂/kg bitume/heure dans les conditions de l'essai, l'efficacité du piégeage, par le composé CoS(OH), de l'hydrogène généré par radiolyse du bitume est de l'ordre de 80% jusqu'à une dose totale intégrée de 1,5 MGy.

Après une dose totale intégrée de l'ordre de 4,5 MGy, la courbe de dégagement de H₂ de l'enrobé (courbe -□-) rejoint asymptotiquement la courbe de dégagement de

l'échantillon de bitume pur (courbe -O-) ce qui indique que le composé incorporé au sein de l'enrobé a atteint sa capacité de piégeage maximale.

5 A partir des données expérimentales, la capacité de piégeage au sein de l'enrobé a été évaluée à 0,48 mol H₂/mol Co soit 182 L TPN H₂/kg Co, soit une valeur équivalente à la capacité mesurée indépendamment sur le composé pulvérulent et proche de la capacité de piégeage maximale théorique (0,5 mol H₂/mol Co soit 190 L TPN / kg Co) du composé.

10 Ces observations démontrent que le composé de la présente invention sous la forme CoS(OH) est chimiquement inerte vis à vis du bitume et conserve toutes ses capacités de piège à hydrogène même après les opérations d'enrobage en température.

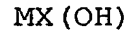
20 En outre, le composé de la présente invention est insensible à l'irradiation, et est réactif aussi bien vis-à-vis de l'hydrogène gazeux dans les conditions normales de température et de pression que vis à vis de l'hydrogène généré par radiolyse de la matrice bitume.

25 Les inventeurs ont démontré dans cet exemple que l'incorporation d'un composé de la présente invention, par exemple sous forme CoS(OH), dans une matrice organique, par exemple dans les conditions décrites précédemment, permet de piéger l'hydrogène formé dans ladite matrice.

Par exemple dans le domaine du conditionnement de déchets nucléaires, l'invention permet de réduire la production apparente d'hydrogène de radiolyse des enrobés bitume soumis à irradiation, et corrélativement de réduire significativement l'aptitude au gonflement des colis bitumés de déchets radioactifs en situation d'entreposage.

REVENDICATIONS

1. Composé piègeur d'hydrogène
caractérisé en ce qu'il comprend un au moins un
5 composé minéral de formule générale :



dans laquelle :

- M représente un élément de transition
divalent ;
- 10 O représente un atome d'oxygène ;
- X représente un atome du groupe 16 de
la classification périodique des
éléments, hormis O ; et
- H représente un atome d'hydrogène

15

2. Composé selon la revendication 1,
dans lequel M est choisi dans le groupe constitué
de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn.

20

3. Composé selon la revendication 1,
dans lequel X est choisi dans le groupe constitué
de S, Se, Te, et Po.

25

4. Composé selon la revendication 1,
dans lequel M est Co ou Ni.

5. Composé selon la revendication 1
ou 4, dans lequel X est S.

6. Procédé de fabrication d'un composé piègeur d'hydrogène selon la revendication 1, ledit procédé comprenant un mélange en solution aqueuse d'au moins un sel dissous de X^{2-} dissous, et d'au moins un sel métallique de M dissous, de manière à former un précipité du, au moins un, sulfure métallique de formule $MX(OH)$.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le sel de X^{2-} est choisi parmi Na_2 , $(NH_4)_2$, Li_2 , K_2 ou un mélange de ceux-ci.

8. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le sel métallique de M est choisi dans le groupe constitué de MSO_4, xH_2O ; $M(NO_3)_2$; $M(ClO_4)_2, x H_2O$; et MCl_2 ; dans lequel M est tel que défini dans la revendication 1.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel M est Co ou Ni.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, dans lequel X est S.

11. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le mélange en solution aqueuse est effectué à un pH de 4 à 12.

12. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le rapport molaire des concentrations $[X^{2-}]/[M^{2+}]$ est de 7/8 à 1,5.

5 13. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le, au moins un, sel métallique précipité est extrait de la solution de préparation par filtration, lavage à l'eau puis séchage.

10 14. Procédé de conditionnement d'un déchet solide, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

15 a) enrobage au moyen d'un matériau organique de conditionnement préalablement liquéfié par chauffage du déchet solide à conditionner et d'un composé piègeur d'hydrogène conforme à la présente invention ;

20 b) refroidissement et solidification de l'enrobé obtenu à l'étape a).

15 15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le matériau organique est un bitume.

25 16. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le déchet est radioactif ou non radioactif.

30 17. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le déchet est radioactif.

12. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le rapport molaire des concentrations $[X^{2-}]/[M^{2+}]$ est de 7/8 à 1,5.

5 13. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le, au moins un, sel métallique précipité est extrait de la solution de préparation par filtration, lavage à l'eau puis séchage.

10 14. Procédé de conditionnement d'un déchet solide, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

15 a) enrobage au moyen d'un matériau organique de conditionnement préalablement liquéfié par chauffage du déchet solide à conditionner et d'un composé piègeur d'hydrogène conforme à la revendication 1 ;

20 b) refroidissement et solidification de l'enrobé obtenu à l'étape a).

25 15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le matériau organique est un bitume.

16. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le déchet est radioactif ou non radioactif.

30 17. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le déchet est radioactif.

18. Procédé selon la revendication 14 ou 15, dans lequel le composé piègeur d'hydrogène est mélangé avec le bitume en une quantité de 1,5 à 82% au total exprimée en masse de composé piègeur par rapport à la masse de bitume.

19. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le déchet radioactif représente au minimum 45% en masse de la masse totale du déchet enrobé avec le matériau organique composite après durcissement.

20. Procédé selon la revendication 17, comprenant en outre une étape préliminaire de co-précipitation chimique du déchet radioactif sous forme solide et de synthèse du composé piègeur d'hydrogène pour obtenir une phase solide constituée d'un mélange du déchet solide radioactif et du composé piègeur de H_2 , ladite phase solide étant alors incorporée dans le matériau organique de conditionnement préalablement liquéfié par chauffage suivant l'étape a) du procédé.

25

21. Matériau organique de conditionnement de déchets radioactifs comprenant un matériau organique de conditionnement et au moins un composé piègeur d'hydrogène selon la revendication 1 précédente.

30

18. Procédé selon la revendication 14 ou 15, dans lequel le composé piègeur d'hydrogène est mélangé avec le bitume en une quantité de 1,5 à 82% au total exprimée en masse de composé piègeur par rapport à la masse de bitume.

19. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le déchet radioactif représente au minimum 45% en masse de la masse totale du déchet enrobé avec le matériau organique composite après durcissement.

20. Procédé selon la revendication 17, comprenant en outre une étape préliminaire de co-précipitation chimique du déchet radioactif sous forme solide et de synthèse du composé piègeur d'hydrogène pour obtenir une phase solide constituée d'un mélange du déchet solide radioactif et du composé piègeur de H_2 , ladite phase solide étant alors incorporée dans le matériau organique de conditionnement préalablement liquéfié par chauffage suivant l'étape a) du procédé.

25

21. Matériau organique de conditionnement de déchets radioactifs comprenant un matériau organique de conditionnement et au moins un composé piègeur d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

30

22. Matériau organique de conditionnement de déchets radioactifs selon la revendication 21, dans lequel le matériau organique de conditionnement est un bitume.

5

23. Matériau organique de conditionnement de déchets radioactifs selon la revendication 21 ou 22, dans lequel le ou les composé(s) piègeur(s) d'hydrogène représente(nt) une quantité de 1,5 à 82% au total exprimée en masse de composé piègeur par rapport à la masse de bitume.

24. Utilisation d'un composé selon la revendication 1 pour piéger de l'hydrogène.

25. Utilisation d'un composé selon la revendication 1 pour piéger l'hydrogène de radiolyse au sein d'une matrice organique de conditionnement de déchets radioactifs.

26. Utilisation selon la revendication 25, dans laquelle la matrice organique est un bitume.

25

1 / 1

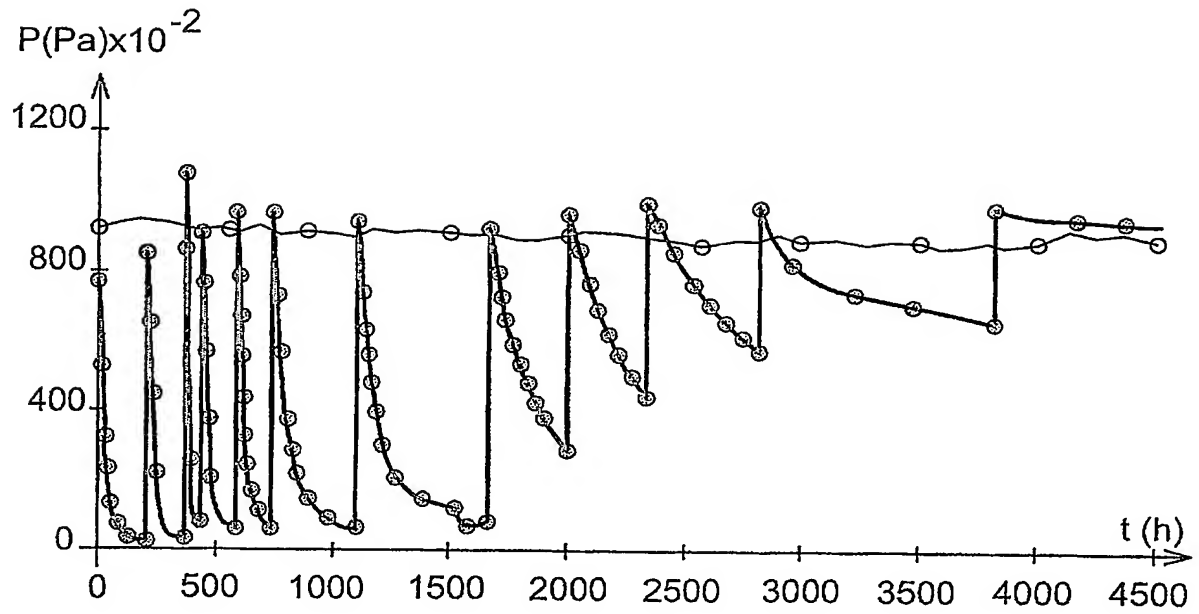


FIG. 1

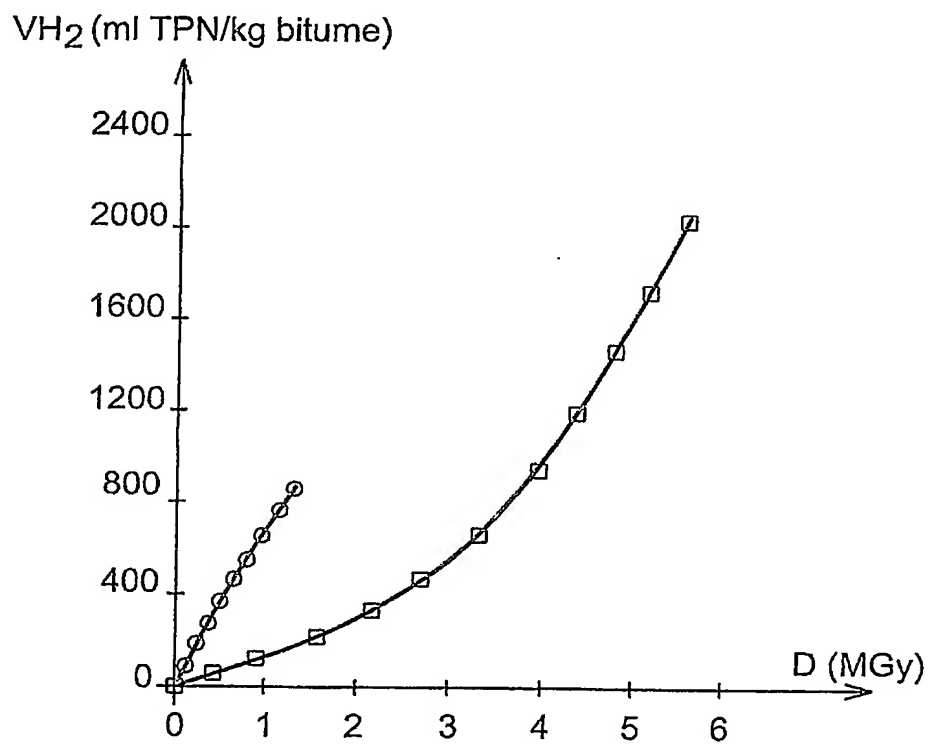


FIG. 2

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

INV

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 13965.3EE
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03.50475 DU 29.08.2003
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
COMPOSES PIEGEUR DE L'HYDROGENE, PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATIONS.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES 2 rue Paul Dautier 78170 VELIZY VILLACOUBLAY.		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	CAMARO
	Prénoms	Sylvie
Adresse	Rue	16, Résidence Maruège ancienne route des Alpes
	Code postal et ville	[1 3 1 0 0] AIX EN PROVENCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	RAGETLY
	Prénoms	Quentin
Adresse	Rue	67/69 cours Gambetta Tour d'Aygosi
	Code postal et ville	[1 3 1 0 0] AIX- EN- PROVENCE
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	RIGLET-MARTIAL
	Prénoms	Chantal
Adresse	Rue	Les Papillons, Chemin des Cypres
	Code postal et ville	[1 3 1 0 0] LE THOLONET
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
PARIS LE 25 SEPTEMBRE 2003 J. LEHU 422S/005		